

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-268705
 (43)Date of publication of application : 15.10.1996

(51)Int.CI. C01B 31/02
 B01J 19/08

(21)Application number : 07-094527 (71)Applicant : TOHO RAYON CO LTD
 MIYATA SEIZO

(22)Date of filing : 28.03.1995 (72)Inventor : NAGATA YASUHISA
 MIYAUCHI MOTOHISA
 MIYATA SEIZO

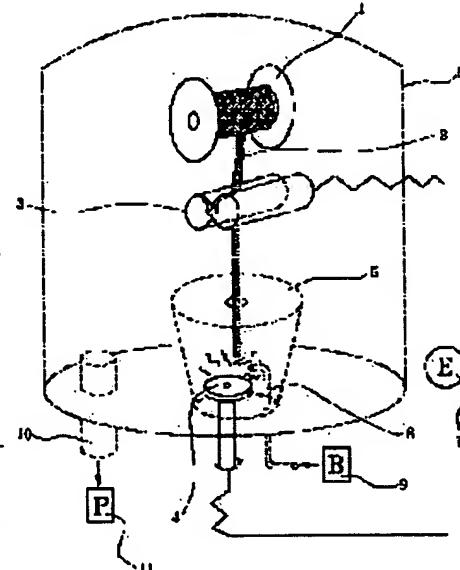
(54) PRODUCTION OF FULLERENE AND DEVICE THEREFOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an inexpensive method and device for continuously and stably synthesizing fullerene from a carbonaceous material by an arc-discharge process in good yield and in large quantities for a long time while sufficiently excluding the factors such as oxygen, moisture, etc., inhibiting the synthesis of fullerene.

CONSTITUTION: A long-sized and flexible carbonaceous material 2 is arranged in the carbonaceous raw material feeder 1 such as creel and bobbin set in a treating chamber 6. The chamber 6 is transiently evacuated to a super-high vacuum of $\leq 10^{-2}$ mmHg to exclude oxygen, moisture, etc. An inert gas is then introduced into the chamber 6 to adjust the pressure in the chamber 6 to 5-500-mmHg. The atmosphere is maintained, the carbonaceous material 2 is continuously supplied closely to the counter electrode 4 set in the chamber 6, and a power is impressed between the material as an electrode and the counter electrode to generate an arc discharge.

As fullerene is scattered, the fullerene is recovered from the soot accumulated in a soot receiver 5 surrounding the counter electrode 4.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.12.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3340584

[Date of registration] 16.08.2002

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(51) Int. Cl. ⁶
 C01B 31/02
 B01J 19/08

識別記号
 101

F I
 C01B 31/02
 B01J 19/08

101 Z
 E

審査請求 未請求 請求項の数12 FD (全9頁)

(21) 出願番号

特願平7-94527

(22) 出願日

平成7年(1995)3月28日

(71) 出願人 000003090

東邦レーヨン株式会社

東京都中央区日本橋3丁目3番9号

(71) 出願人 591004733

宮田 清蔵

東京都保谷市下保谷3丁目18番26号

(72) 発明者 永田 康久

静岡県駿東郡長泉町上土狩字高石234番地

東邦レーヨン株式会社三島工場内

(72) 発明者 宮内 元久

静岡県駿東郡長泉町上土狩字高石234番地

東邦レーヨン株式会社三島工場内

(74) 代理人 弁理士 光来出 良彦

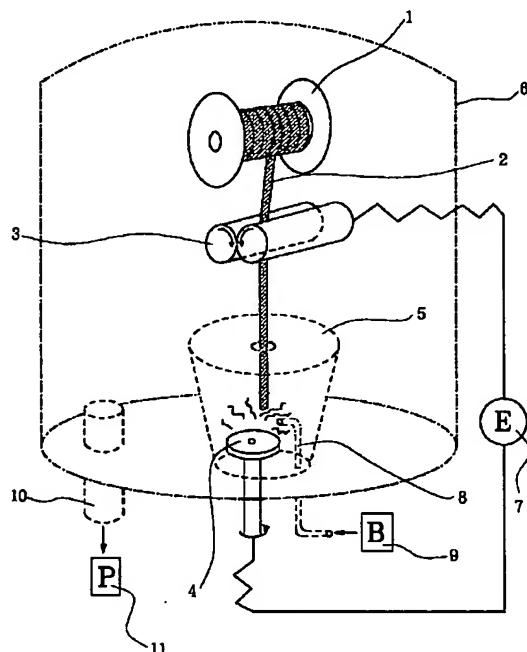
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フラーレンの製造方法及びその製造装置

(57) 【要約】

【目的】 アーク放電法により炭素質原料からフラーレンを合成するのに、酸素、水分等のフラーレンの合成を阻害する要因を十分に排除することができ、長時間安定して炭素質原料から連続的に大量にフラーレンを製造することができる、さらにフラーレンの合成収率がよく、且つ安価な製造方法及びその製造装置を提供する。

【構成】 处理室6内に設置されたクリール、ボビン等の炭素質原料供給装置1に長尺状の柔軟な炭素質原料2を配置する。この処理室6内を一旦 10^{-2} mmHg 以下の超高真空にして酸素、水分等を排除する。次いで、処理室6内に不活性ガスを導入して処理室6内の圧力を5 mmHg ~ 500 mmHg に調整する。この雰囲気を保って、処理室6内に設置された対極4の方へ接近させるように前記炭素質原料2を連続的に供給して、この炭素質原料2を電極として両極間に電力を印加してアーク放電を行わせる。フラーレンは飛散するので、対極4周囲を取り囲むスス受け5に溜まったススよりフラーレンを回収する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) 処理室内に長尺状の柔軟な炭素質原料を配置し、

(2) 該処理室内を一旦 10^{-2} mmHg 以下の超高真空にし、

(3) 該処理室内に不活性ガスを導入して該処理室の圧力を $5\text{ mmHg} \sim 500\text{ mmHg}$ に調整し、

(4) 該処理室内に設置された対極の方へ接近させるよう前記炭素質原料を連続的に供給して前記炭素質原料を電極として両極間に電力を印加してアーク放電を行わせることにより、該炭素質原料からフラーインを製造することを特徴とする長時間連続して製造可能なフラーインの製造方法。

【請求項2】 前記両極間に電力を印加する方法は、炭素質原料を対極上へ輸送・供給させるための装置と、対極とに電力を印加することにより行うことを特徴とする請求項1記載の長時間連続して製造可能なフラーインの製造方法。

【請求項3】 前記両極間に電力を印加する方法は、炭素質原料に $100 \sim 1,000\text{ A/cm}^2$ の電流を流すことにより行う請求項1又は2記載の長時間連続して製造可能なフラーインの製造方法。

【請求項4】 前記両極間に電力を印加する方法は、連続的又は断続的に回転している対極の回転中心とは異なる偏心した位置に向けて炭素質原料を供給しながら電力を印加して、対極上に堆積する堆積物を対極上に分散するように堆積させながら行うことを特徴とする請求項1、2又は3記載の長時間連続して製造可能なフラーインの製造方法。

【請求項5】 請求項4記載のフラーインの製造方法において、対極を断続的に回転させる場合には、対極が回転を停止しているときに両電極間に電力を印加してフラーインを生成しながら、堆積物を対極上に堆積させ、次いで、両電極間への電力の印加を停止してから対極の位置をずらすように回転させ、

次いで、対極の回転を停止させて再度両電極間に電力を印加することを特徴とする長時間連続して製造可能なフラーインの製造方法。

【請求項6】 前記炭素質原料を対極の方へ接近させるよう供給する方法は、炭素質原料を搬送装置で挟んで輸送し、該搬送装置の下方に位置する対極へ向けて、該炭素質原料の自重により接近させることを特徴とする請求項1、2、3、4又は5記載の長時間連続して製造可能なフラーインの製造方法。

【請求項7】 前記炭素質原料は、体積抵抗率 $10^{-3}\text{ }\Omega \cdot \text{cm}$ 以下、有効断面積 1 mm^2 以上の炭素繊維束、炭素フィルム、炭素棒、炭素状パウダーの1種又は2種以上の組合せから構成されることを特徴とする請求項1、2、3、4、5又は6記載の長時間連続して製造可能なフラーインの製造方法。

【請求項8】 前記炭素繊維束は、組紐、撚糸又は合糸で構成された形態である請求項7記載の長時間連続して製造可能なフラーインの製造方法。

【請求項9】 前記アーク放電は、アーク放電時の電流を一定に保つように炭素質原料の送りスピードをコントロールすることによって行われることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6、7又は8記載の長時間連続して製造可能なフラーインの製造方法。

【請求項10】 (1) 長尺状の柔軟な炭素質原料を配置し供給することができる炭素質原料供給装置、該炭素質原料を対極上の任意の位置へ導くことができる搬送装置、前記炭素質原料の先端に対向して設置される回転可能な前記対極、及び該対極の周囲に設置されたスス受けを、密閉可能な処理室の内部に有し、

(2) 該処理室を構成する壁には、処理室のガスを排気して処理室の酸素及び水分を除去することができる真空装置に連絡されている排気口と、処理室外部から処理室内部へ不活性ガスを導入することができる不活性ガス導入口が設置され、

(3) 該処理室は、前記炭素質原料と対極に電力を印加したときに発生するアークによりプラズマが生成されるように構成されていることを特徴とするフラーインの製造装置。

【請求項11】 前記炭素質原料供給装置は、炭素質原料を保持し且つ送り出す機能を有することを特徴とする請求項10記載のフラーインの製造装置。

【請求項12】 前記搬送装置は、炭素質原料と接触する部位が導電性材料で構成された二連ローラである請求項10又は11記載のフラーインの製造装置。

30 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はアーク放電法を採用したフラーインの製造方法及びその製造装置に関し、特に、長時間安定して炭素質原料から連続的に大量にフラーインを製造することができるフラーインの製造方法及びその製造装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 フラーインは、炭素原子のみで構成された球状分子の総称であり、「サッカーボール状分子」と形容されるように、例えば60個の炭素原子がサッカーボールの各頂点に配列・結合し、中空の球状分子を形成したものが知られている。

【0003】 フラーインは1985年にその存在が確認されて以後、種々の合成法が検討されてきた。その原料として天然黒鉛を代表とする炭素質原料が用いられ、これを $3000\text{ }^\circ\text{C}$ 以上の高温加熱で分解・昇華させ原子状炭素とし、これらが再結合してフラーインが生成されるといわれている。炭素質原料からのフラーインの製造における高温加熱の方法としては、従来、レーザーによるアブレーション法、抵抗加熱法、高周波誘導加熱法、ア

ーク放電法或いはこれらの組み合わせた方法等による多くの提案がなされている。

【0004】フラー^レンの製造方法の中でも、アーク放電法による高温を利用したフラー^レンの製造方法は、不活性ガス雰囲気下で電極間の局所的なアーク放電によって短時間で3000℃以上の高温を得ることができ、比較的シンプルな装置で炭素質原料からフラー^レンを合成することが可能であり、しかも炭素質原料からのトータル収率が1%以上と他の方法に比べ高いという利点があるものとして、例えば、特表平5-502213号公報、特開平5-116925号公報等に開示されるように多くの提案がなされている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】前記特表平5-502213号公報には、排気した処理室中で、大気圧以下の約50~400トルの圧力で行うアーク放電法によるフラー^レン製造の基本的な技術が開示されている。しかしながら、同公報の記載によれば、炭素質原料として一般的に直径0.25インチの短尺物(長さ約1cm)のグラファイト棒が使用されることが明らかにされている。したがって、同公報に記載のものは炭素質原料が短尺であるため、処理室の減圧条件を破らずに、即ち、大気圧に戻すことなく連続的に炭素質原料を処理して大量のフラー^レンを得ることはできない。

【0006】あえて、この方法を拡張して大量にフラー^レンを製造することを試みたと仮定して、例えば、炭素質原料を短尺から長尺状のグラファイト棒に代えたとしても、同炭素質原料が剛直な長尺状のグラファイト棒であるため、その炭素質原料を収容するために炭素質原料の大きさに見合った大型の処理室が必要となる等の問題があり、コスト的に不利となる。また、たとえ処理室を大型化し、このような長尺グラファイト棒を炭素質原料として使用して大量にアーク放電処理する場合でも、対極に蓄積し成長するナノチューブ等を含んだ黒鉛物質からなる堆積物によって放電が不安定になるため、放電電流等が変動し、したがって炭素質原料から安定してフラー^レンを製造することが難しく、結果的にフラー^レンの収率を低下させるため好ましくない。

【0007】また、前記特開平5-116925号公報には、炭素質原料として長尺状の炭素繊維ワイヤを用い、連続的にこの炭素質原料を供給してアーク放電処理を行うことによりフラー^レンを製造する方法が示されており、この方法は大量にフラー^レンを得ることが可能であるとしている。しかしながら、同公報に記載の方法は、長尺状の炭素繊維ワイヤが処理室外に設置され、そこから処理室内へ導入されているため、炭素繊維ワイヤ導入口において、処理室内に外気からの酸素や空気が侵入する等のリークが生じやすく、或いは炭素繊維束内の空間に内包したりその表面に残存する酸素や水分等が処理室内へ同伴されることがあるので、同公報に記載の方

法では、酸素や水分等のフラー^レン合成を阻害する成分を処理室内から十分に排除することができず、これらの成分の影響でフラー^レンの合成収率を上げることができないという問題があった。

【0008】また、同公報に記載の方法では炭素繊維ワイヤに通電し、放電を行わせる際、横方向或いは上方方向の対極に向かって炭素繊維ワイヤを供給する方法を採っているため、供給の不良やワイヤ切れ等のトラブルで炭素繊維ワイヤの自重により垂れて処理室の壁面に接触し漏電や絶縁不良等を起こす確率が高くなり、安全面でも問題があった。

【0009】そこで本発明はこのような問題を解決するために、アーク放電法により炭素質原料からフラー^レンを合成するのに、酸素、水分等のフラー^レンの合成を阻害する要因を十分に排除することができ、長時間安定して炭素質原料から連続的に大量にフラー^レンを製造することが可能で、さらにフラー^レンの合成収率がよく、且つ安価な製造方法及びその製造装置を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記した問題点を解決するために、本発明の長時間連続して製造可能なフラー^レンの製造方法は、処理室内に長尺状の柔軟な炭素質原料を配置し、(2)該処理室内を一旦10⁻²mmHg以下の超高真空にし、(3)該処理室内に不活性ガスを導入して処理室の圧力を5mmHg~500mmHgに調整し、(4)該処理室内に設置された対極の方へ接近させるように前記炭素質原料を連続的に供給して前記炭素質原料を電極として両極間に電力を印加してアーク放電を行わせることにより炭素質原料からフラー^レンを製造することを特徴とする。

【0011】また本発明の長時間連続して製造可能なフラー^レンの製造装置は、(1)長尺状の柔軟な炭素質原料を配置し供給することができる炭素質原料供給装置、該炭素質原料を対極上の任意の位置へ導くことができる搬送装置、前記炭素質原料の先端に対向して設置される回転可能な前記対極、及び該対極の周囲に設置されたスス受けを、密閉可能な処理室の内部に有し、(2)該処理室を構成する壁には、処理室のガスを排気して処理室の酸素及び水分を除去することができる真空装置に連絡されている排気口と、処理室外部から処理室内部へ不活性ガスを導入することができる不活性ガス導入口が設置され、(3)該処理室は、前記炭素質原料と対極に電力を印加したときに発生するアークによりプラズマが生成されるように構成されていることを特徴とする。

【0012】本発明において「フラー^レン」とは、C₆₀、C₇₀、C₇₈等の球状乃至略球状の閉じた炭素クラスターをいい、通常はC₆₀やC₇₀が主体である。

【0013】本発明において「長尺物」とは、1m以上の長さのものを言う。

【0014】本発明において「長時間」とは前記長尺物の原料が最後まで連続して処理可能な時間の範囲を言う。

【0015】本発明において使用される「炭素質原料」には、柔軟性のある長尺状の炭素質原料が使用され、具体的には、炭素繊維束、炭素フィルム、炭素棒、及び炭素状パウダーを一種又は二種以上複合させたものが使用される。前記炭素繊維束には、炭素繊維を数十から数百本引き揃えて束にしたもののが使用できる。前記炭素繊維束や炭素フィルム自体はそのまま長尺状の柔軟性のある性質を有するため、単独で使用可能である。

【0016】炭素質原料として二種以上のものを複合して使用する場合には、例えば、炭素棒や炭素状パウダーを長尺状の柔軟性のある炭素質原料に複合させることにより、さらに具体的には、長尺状の炭素繊維の組紐の中に炭素質のパウダー或いは短尺状の炭素棒を充填したり、長尺状の炭素フィルムに炭素繊維を絡めたり、さらに別の例として、長尺状の炭素フィルムに炭素質のパウダーや短尺状の炭素棒を包み込むことにより、柔軟性のある長尺状の炭素質原料として用いることができる。これらの本発明における炭素質原料は、クリールやボビン等の炭素質原料供給装置にコンパクトに巻ける程度に柔軟なものである。

【0017】本発明における炭素質原料は、体積抵抗率が $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、有効断面積が 1mm^2 以上のが好適に使用される。その体積抵抗率が $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ より大きいものは、炭素質原料の炭素含有率が9.6%以上とはならず、黒鉛層の発達もなく黒鉛性が低い。このような炭素含有率の低い炭素質原料をフラーレン製造に用いた場合、アーク放電によって得られたフラーレンの収率が低下するため好ましくない。このような原因は明確ではないが、黒鉛性の低い炭素質原料ではアーク放電時に原子レベルまで炭素が分解されず、比較的大きな単位で炭素の飛散が起こるためにフラーレンの収率が低いものと推定される。通常、 2000°C 以上の炭素化処理をして得られた炭素質原料を用いることが、効率よくフラーレンを合成する上で好ましい。

【0018】本発明において使用される炭素質原料の有効断面積が 1mm^2 以上であることが好ましい理由は、安定した放電を確保しフラーレンの合成速度や収率等の生産面での効率を上げるために、特に好ましい範囲は、印加する電力量によって変化する。

【0019】また、本発明における炭素質原料は、その見かけの嵩密度が 0.5g/cm^3 以上であることが好ましい。その嵩密度が 0.5g/cm^3 未満であるとアーク放電時の放電の安定性が悪くなり、結果的にフラーレンの合成効率が低下する。

【0020】次に本発明のフラーレンの製造方法を説明する。

【0021】前記した炭素質原料を、処理室内に設置さ

れた炭素質原料供給装置に保持・配置させる。本発明で使用される炭素質原料は、柔軟性がある長尺物であるので、クリールやボビン等の炭素質原料供給装置にコンパクト且つ大量に巻きつけて保持することができる。

【0022】炭素質原料が炭素質原料供給装置に保持・配置された状態の処理室内を一旦 10^{-2}mmHg 以下の超高真空にし、次いで連続的に不活性ガスを処理室内へ $10 \sim 1000 \text{m}^3/\text{min}$ の流量で流しながら、一方では真空ポンプによって処理室内を排気しながら、処理室内の圧力を $5 \text{mmHg} \sim 500 \text{mmHg}$ の範囲内となるように調整する。

【0023】処理室内をこのように一旦 10^{-2}mmHg 以下の超高真空にすることによって、処理室内の雰囲気ガスを反応系外へ排除して、処理室内に含まれていたフラーレン合成の阻害作用をする成分、例えば、酸素や水分を反応系外へ排除することができる。このとき、処理室内に配置されている炭素質原料内に含まれる酸素や水分を同時に反応系外へ排除することができる。またその後、処理室内の圧力を $5 \text{mmHg} \sim 500 \text{mmHg}$ のアーケ放電に適した圧力範囲となるように調整することによって、アーケ放電によるフラーレンの製造を効率よく行うことができる。

【0024】前記処理室内へ供給される不活性ガスには、フラーレンの製造に阻害作用を与えないヘリウムガス、アルゴンガス、クリプトンガス、窒素ガス或いはこれらの混合ガスが好適に用いられる。

【0025】次いで、前記した雰囲気に保たれた反応室内において、この炭素質原料を搬送装置により炭素質原料供給装置から取り出して、処理室内に設置された対極上へ接近させるように連続的に輸送して、この炭素質原料と対極に対して電力を印加してアーケ放電を行わせる。

【0026】炭素質原料の対極上への輸送方法は、炭素質原料供給装置より取り出した炭素質原料を、二連ローラー等の炭素質原料を対極上の任意の位置へ導くことができる搬送装置で挟み、該搬送装置の下方に位置する対極へ向けて輸送し、炭素質原料の自重により対極の適切な位置に接近させるように供給する。このような本発明における炭素質原料の対極上への供給・輸送方法は、長尺状の炭素質原料に供給トラブルが発生した場合でも、自重で対極上の適切な位置に接近するように設計されているので、炭素質原料の輸送時に炭素質原料が電極以外の処理室の外壁等に接触するような漏電事故等が殆どなく、安全性が高い。

【0027】本発明のフラーレンの製造方法においては、前記対極を回転させることが望ましく、回転している対極の回転中心とは異なる偏心した位置に向けて長尺状の炭素質原料を連続供給しながら炭素質原料をアーケ放電により分解させることにより、対極上に副産物とし

ての堆積物を分散するように堆積させることができる。この対極の回転のさせ方は、連続的に回転させながらアーク放電を行ってもよく、また断続的に回転させながらアーク放電を行ってもよい。

【0028】対極にこのような回転を行わせることにより、対極上に堆積する堆積物が対極上の一か所に集中して成長する事なく、対極上にまんべんなく堆積物を分散させて形成する事が可能となるので、堆積物が対極の機能をなして電極間が短くなるといった堆積物の成長が原因で生じる運転中の放電電流の変動を少なく抑えことができ、また堆積物の成長が原因の堆積物が処理室の壁にぶれて絶縁不良を起こすことを防止できる。そして、本発明はこのような不都合を極力防止できるので、フーラーレン製造装置の放電時間を長くとれるといった利点が生じ、また長時間安定して炭素質原料からアーク放電により効率よくフーラーレンを合成することが可能となる。

【0029】前記対極を断続的に回転させる場合には、対極が回転を停止しているときに両電極間に電力を印加してフーラーレンの生成を続け、対極上に堆積した堆積物の量が一定量に到達した時点で、両電極間への電力の印加を停止し、次いで対極の位置をずらすように一定の位置まで回転させて、対極の回転を停止し、再度両電極間に電力を印加してアーク放電を行ってフーラーレンの生成を行う。

【0030】本発明で使用される長尺状の炭素質原料は、特に、クリール、ボビン等に巻ける程度の柔軟性のあるものが使用されるため、この炭素質原料を自重により対極上へ接近させながら、アーク放電を続け連続して対極を回転させた場合、アーク放電により炭素質原料が堆積物の方向に引っ張られることがあり、そのため堆積物の回転と共に炭素質原料も連動する事があるので、このような炭素質原料の運動を避けるためには上述したような放電及び回転を交互に断続的に行う方法が有利である。

【0031】本発明のフーラーレン製造のための対極に用いられる材料には、主に黒鉛板の加工品が好ましく、その形と大きさは直径5cm以上の円盤状が望ましい。

【0032】炭素質原料と対極に対して電力を印加する方法は、例えば、炭素質原料供給装置又は搬送装置により供給・搬送される炭素質原料と接触する特定の部位を導電性材料としておき、この導電性部位を通じて炭素質原料と対極に対して電力を印加することができる。例えば、炭素質原料供給装置又は二連ローラー等の搬送装置のローラー部に通電して炭素質原料に電力を印加することができる。

【0033】炭素質原料に印加する電力としては、フーラーレンを効率よく合成するためには電圧100Vで、電流密度100~1000A/cm²の電流を流すことが好ましい。放電に使用する電流は、交流でも直流

でもかまわない。

【0034】フーラーレンの合成速度は、原料の材質、印加電力、雰囲気の状態によって変化するので、フーラーレンの製造にあたっては、これらの条件を考慮しなければならない。長時間安定して炭素質原料からアーク放電によりフーラーレンを効率よく製造するためには、例えば、予め設定したアーク放電時の電流を一定に保つことができるよう、炭素質原料の送りスピードをコントロールすることにより行うことができる。

10 【0035】本発明のフーラーレン製造装置の運転中は搬送装置のローラー部及び対極を水冷または空冷にて冷却することが必要である。また、処理室内へ導入される不活性ガスをアーク放電が行われる付近に導き、特定流量の不活性ガスを吹きかけることにより、対極及び炭素質原料を冷却して、フーラーレンの収率を高めることができる。

【0036】本発明におけるアーク放電により炭素質原料から生成される物質は、スス状の黒粉となって処理室内に飛散するフーラーレンを含む成分と、対極側に蒸着し

20 強固に積み重なって成長する堆積物からなる成分に別れる。この堆積物はフーラーレンを含んでおらず、ナノチューブ等を含む黒鉛物質からなる成分である。この堆積物は対極より回収して再度炭素質原料として利用することが可能である。飛散したフーラーレンを含むススは、対極の周囲に設置されるスス受けに溜まるのでこれを回収する。回収されたスス中にフーラーレンは約5~20重量%の割合で存在する。

【0037】このススをトルエン等の有機溶媒中に浸漬させることによって、フーラーレンは有機溶媒に溶ける部分と溶けない部分に別れる。フーラーレンは、有機溶媒に溶け出すことにより、その溶液が褐色に着色するのでその存在が確認される。有機溶媒に溶解しているフーラーレンは主としてC₆₀、C₇₀、C₈₀等が混在している。通常、本発明のフーラーレンの製造方法においては、その有機溶媒に溶解しているフーラーレンは、C₆₀が約80%前後含まれ、残りの成分はC₇₀などの高分子量のフーラーレンが混在している。

【0038】このフーラーレンの確認手段及び収率測定は、例えば、次のようにして行うことができる。スス140gに対し、約100gのトルエンを加えてスス中のフーラーレン類をトルエンに溶解させる。次に溶液中のススをろ過し得られたろ液が褐色になることにより、或いはその濁液を高速液体クロマトグラムにかけることにより、フーラーレンが含まれていることを確認する。このろ液からトルエンを蒸発させるとフーラーレン類が個体(結晶物)となって得られる。この重量を測定して収率を求める。

【0039】一方、有機溶媒に溶けないスス成分を濾別して得られたフーラーレン溶液は、活性炭等を充填したカラムを通して混在する異性体が分離精製され、高純

度のC₆₀が成品として得られる。あるいは、高速液体クロマトグラムのような分離精製法によってC₆₀、C₇₀あるいはC₇₆等の成分を単独で分取することができる。

【0040】本発明においては、これらの長尺状の炭素質原料をクリールやボビン等の炭素質原料供給装置に密に且つ大量に巻きつけ反応室内に設置することにより、フーラーエン製造に悪影響のある酸素、水分等を極力排除した条件で、処理室内に配置された炭素質原料が消費されるまでのバッチ処理の期間ではあるが、その間は、真空条件を解除して大気圧に戻すことなく、原料を大量に対極上に長期間連続して供給して効率よくフーラーエンを製造することが可能である。

【0041】本発明のフーラーエンの製造方法及びその製造装置で合成されたフーラーエン類は、例えば電極、センサーあるいは電子素子といった電気・電子材料やトナーなどの磁性材料、医薬品の原料、光変換機能を有する光学材料、超伝導材料、エネルギー貯蔵材料などに有効である。

【0042】

【実施例】

【実施例1】図1にアーカープラズマ放電を利用したフーラーエン製造装置の一例を示す。図1中、1は長尺状の柔軟な炭素質原料2を巻回等により保持してなるクリール、ボビン等の炭素質原料供給装置である。3は炭素質原料供給装置1から供給される炭素質原料2を輸送し対極4上の任意の位置へ導くことができる搬送装置であり、例えば、図1に図示されるように二連ローラーが使用される。対極4は円板状となって回転可能になっており、前記搬送装置3から搬送される前記炭素質原料2の自重により垂れているその先端と対極4の円板状水平面が対向している。この対極4の周囲は、飛散するフーラーエンを回収するためのスス受け5が包囲している。

【0043】前記炭素質原料供給装置1、搬送装置3、対極4及びスス受け5は高真空状態を保つことができる処理室6内に設置されている。前記処理室6の壁には、処理室6内のガスを排気し高真空状態をなすための真空ポンプ11に通じた排気口10が設置され、また、処理室6内の雰囲気をアーカ放電に適した所望のガス圧の不活性ガス雰囲気とするための不活性ガスポンベ9に通じた不活性ガス導入口8が設置されている。処理室6内に導入された不活性ガス導入口8の先端は、対極4及び炭素質原料2の先端部分を冷却できるように、これらのアーカ放電が行われる付近に近接させることができ、アーカ放電を安定させてフーラーエンの収率を高めるために望ましい。前記搬送装置3及び対極4へは処理室6の外部に設けた電源7から電力が供給されるように構成されている。

【0044】図1のフーラーエン製造装置において、電源7として交流電源を用い、電流90A、電圧20Vになるように設定した。炭素質原料2は、東邦レーヨン

(株)製ベスファイト(登録商標)HM35-12Kの炭素繊維(体積抵抗率: $1.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$)を用い、24本を束ね込み直径5mmの長さ10mの炭素繊維束としたものを用いた。この炭素繊維束の見かけの嵩密度は約 1.0 g/cm^3 であった。処理室6内の炭素質原料供給装置1としてのクリールにこの炭素繊維束を巻き付け、搬送装置3としての二連ローラーを通して炭素繊維束の先端と対極4との間が10mmになるように離して配置した。

10 【0045】このようにして炭素質原料2を配置した後、処理室6を閉めてその内部のガスを真空ポンプ11によって排気口10から排気し、処理室6内の圧力を $1 \times 10^{-3} \text{ mmHg}$ とした後、ヘリウムガスを不活性ガス導入口8を通じて処理室6内に導入した。ヘリウムガスの流入量と真空ポンプ11による排気の間でバランスをとって、ヘリウムガス流量を300ml/分及び処理室6内の圧力を30mmHgに設定した。

【0046】次に、電源7をオンにして送り二連ローラーを回し、炭素質原料2を対極4に向けて約10mm/分の送りスピードで動かした。約60秒後に放電が開始し、電流値の変化を見ながら5~20mm/分の送りスピードで引き続き炭素質原料2を供給した。アーカ放電時の電流値はほぼ90Aを示し、見かけの電流密度は約460A/cm²であった。

【0047】また、30分間隔でアーカ放電を一旦ストップし、次いで対極4を約2.5°回転させ、再び放電を開始させる操作を繰り返し行い、対極4側に蓄積する堆積物を分散するようにした。約10時間運転して放電処理を行った後、電源7をオフにし、10分間放置することにより冷却した。処理室6内を大気圧に戻し、スス受け5に溜まったススを回収し、その量は6.2gであった。残りの炭素繊維束は約3.7mであり、放電により分解された炭素質原料2のトータル重量は125gであった。

【0048】得られたススをトルエン中に浸漬して、スス中に含まれるフーラーエン類をトルエンに溶解させた。抽出されたフーラーエン類の重量は3.0gであり、原料からの収率は2.4%であった。

40 【0049】【比較例1】前記実施例1と同じフーラーエン製造装置、同じ炭素質原料を用い、製造条件におけるヘリウムガス圧力のみ1mmHgに変更した以外は、全て前記実施例1と同じ条件で炭素質原料を10時間連続して対極側に供給し、アーカ放電処理を行った。

【0050】アーカ放電終了後、電源をオフにしススを回収した。回収したススの量は6.8gであった。残りの炭素繊維束は約3.5mであり、アーカ放電により分解された炭素質原料のトータル重量は130gであった。

【0051】得られたススをトルエン中に浸漬して、スス中に含まれるフーラーエン類をトルエンに溶解させた。抽出されたフーラーエン類の重量は0.83gであり、原

料からの収率は0.64%であった。この結果からヘリウムガスの圧力が低すぎると、フラーレンの収率が低下することが理解される。

【0052】【比較例2】前記実施例1と同じフラーレン製造装置、同じ炭素質原料を用い、製造条件におけるヘリウムガス圧力のみ750mmHgに変更した以外は、全て前記実施例1と同じ条件で炭素質原料を10時間連続して対極側に供給し、アーク放電処理を行った。

【0053】アーク放電終了後、電源をオフにしススを回収した。回収したススの量は37gであった。残りの炭素繊維束は約3.8mであり、アーク放電により分解された炭素質原料のトータル重量は123gであった。

【0054】ススをトルエン中に浸漬して、スス中に含まれるフラーレン類をトルエンに溶解させた。抽出されたフラーレン類の重量は0.67gであり、炭素質原料からの収率は0.54%であった。この結果からヘリウムガスの圧力が高い領域ではフラーレンの収率が低下する傾向であることが理解される。

【0055】【比較例3】炭素質原料として東邦レーヨン(株)製ベスファイト(登録商標)HTA-12Kの炭素繊維(体積抵抗率: $1.5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$)を用い、24本束ねて直径5mmの長さ10mの炭素繊維束とした。この炭素繊維束の見かけの嵩密度は約1.1g/cm³であった。

【0056】前記実施例1と同じ装置及び同じ製造条件下で上記炭素繊維束を10時間連続して対極側に供給し、アーク放電処理を行った。

【0057】アーク放電終了後、電源をオフにしススを回収した。回収したススの量は41gであった。残りの炭素繊維束は約3.6mであり、アーク放電により分解された炭素質原料のトータル重量は138gであった。

【0058】得られたススをトルエン中に浸漬して、スス中に含まれるフラーレン類をトルエンに溶解させた。抽出されたフラーレン類の重量は0.41gであり、原料からの収率は0.30%であった。この結果からフラーレンの収率は炭素質原料の体積抵抗率に影響される傾向であることが理解される。

【0059】【実施例2】フラーレン製造装置を前記実施例1と同じものを使用し、電源として直流電源を用い、電流100A、電圧30Vになるように設定した。炭素質原料には、炭素繊維組紐とグラファイト棒の炭素複合体を用い、具体的には、前記炭素繊維組紐には東邦レーヨン(株)製ベスファイト(登録商標)HTA-3Kの炭素繊維で編んだ5g/mの組紐を、高温炉にて2800°Cで5分間熱処理したもの(体積抵抗率: $9.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$)を用い、また、前記グラファイト棒には真空蒸着用カーボン(日立化成工業(株)製、体積抵抗率: $3.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$)を用いた。

【0060】前記のとおり熱処理した炭素繊維組紐の中に直径5mmで長さ30mmの短尺状のグラファイト棒

を一列に詰め込み、長さ10mの複合繊維束を作製した。この複合繊維束の見かけの嵩密度は約1.2/cm³であった。処理室内のクリールにこの複合繊維束を巻き付け、二連ローラー間を通して複合繊維束の先端と対極との間が10mmになるように離して設置した。

【0061】原料を設置の後、処理室を閉めて真空ポンプによって内部のガスを排気し、処理室内の圧力を $1 \times 10^{-2} \text{ mmHg}$ 以下とした後、次いでヘリウムガスを処理室内に導入した。ヘリウムガスの流入量と真空ポンプによる排気の間でバランスをとって、ヘリウムガス流量を200ml/分及び処理室内の圧力を100mmHgに設定した。

【0062】電源をオンにして二連ローラーを回しアーク放電を開始させ、5~10mm/分の送りスピードで引き続き炭素質原料を供給した。アーク放電時の電流値はほぼ100Aを示し、見かけの電流密度は約510A/cm²であった。

【0063】また、30分間隔でアーク放電を一旦ストップし、次いで対極を約25°回転させ、再びアーク放電を開始させる操作を繰り返し行い、対極側に蓄積する堆積物が分散するようにした。約10時間運転してアーク放電処理を行った後、電源をオフにし、10分間放置することにより冷却した。反応室内を大気圧に戻し、スス受けに溜まったススを回収した。回収したススの量は57gであった。残りの複合繊維束は約4.2mであり、アーク放電により分解された炭素質原料のトータル重量は137gであった。

【0064】得られたススをトルエン中に浸漬して、スス中に含まれるフラーレン類をトルエンに溶解させた。抽出されたフラーレン類の重量は4.8gであり、炭素質原料からの収率は3.5%であった。

【0065】【実施例3】フラーレン製造装置は前記実施例1と同じ装置を使用した。電源として直流電源を用い、電流100A、電圧20Vになるように設定した。炭素質原料は、東邦レーヨン(株)製ベスファイト(登録商標)UM46-12Kの炭素繊維(体積抵抗率: $1.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$)10本とベスファイト(登録商標)UM63-12Kの炭素繊維(体積抵抗率: $7.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$)50本を混ぜて束ね、直径が約5.5mmの長さ10mの複合繊維束としたものを用いた。この複合繊維束の見かけの嵩密度は約1.0g/cm³であった。処理室内のクリールにこの複合繊維束を巻き付け、二連ローラーの間を通して複合繊維束の先端と対極との間が10mmになるように離して配置した。

【0066】この様にして炭素質原料を設置の後、反応室を閉めてその内部のガスを真空ポンプによって排気口から排気し、処理室内の圧力を $1 \times 10^{-2} \text{ mmHg}$ 以下とした後、ヘリウムガスを反応室内に導入した。その時のヘリウムガス流量を300ml/分及び処理室内の圧力を20mmHgに設定した。

【0067】電源をオンにして送りローラーを回しアーク放電を開始させ、5~10mm/分の送りスピードで引き続き炭素質原料を供給した。アーク放電時の電流値はほぼ9.8Aを示し、見かけの電流密度は約500A/cm²であった。

【0068】また、30分間隔でアーク放電を一旦ストップし、次いで対極を約25°回転させ、再びアーク放電を開始させる操作を繰り返し行い、対極側に蓄積する堆積物が分散するようにした。約10時間運転してアーク放電処理を行った後、電源をオフにし、10分間放置し冷却した。処理室内を大気圧に戻し、スス受けに溜まったススを回収した。回収したススの量は7.0gであった。残りの複合繊維束は約4.0mであり、放電分解された炭素質原料のトータル重量は14.5gであった。

【0069】得られたススをトルエン中に浸漬して、スス中に含まれるフラーレン類をトルエンに溶解させた。抽出されたフラーレン類の重量は6.6gであり、原料からの収率は4.6%であった。

【0070】【比較例4】前記実施例1と同じフラーレン製造装置及び前記実施例3と同じ原料を用い、アーク放電時の電流を1.5A、電圧を20Vに設定した以外は、全て前記実施例3と同じ条件で炭素質原料を10時間連続して対極側に供給し、アーク放電処理を行った。アーク放電時の実際の電流値はほぼ1.4Aを示し、見かけの電流密度は約7.1A/cm²であった。

【0071】アーク放電終了後、電源をオフにしススを回収した。回収したススの量は1.2gであった。残りの複合繊維束は約8.0mであり、アーク放電により分解された炭素質原料のトータル重量は4.0gであった。

【0072】得られたススをトルエン中に浸漬して、スス中に含まれるフラーレン類をトルエンに溶解させようとしたが、フラーレン類は殆ど抽出されず、炭素質原料からの収率は0%であった。

【0073】【比較例5】前記実施例1と同じフラーレン製造装置及び前記実施例3と同じ製造条件で炭素質原料を対極側に供給し、アーク放電処理を行った。但し、アーク放電中に断続的に対極を回転させる操作は行わず、対極を固定して炭素質原料をアーク放電により分解させた。

【0074】アーク放電を開始して50分経過後、アーク放電電流が11.0A以上となり電流値が不安定になつたのでアーク放電を中止した。

【0075】電源をオフにし処理室内を確認したところ、対極に堆積物が約5cmの長さで成長しており、この影響で電流値が変動したものと推定された。

【0076】回収したススの量は5.7gであった。残りの複合繊維束は約9.5mであり、50分間でアーク放電により分解された炭素質原料のトータル重量は1.2

gであった。得られたススをトルエン中に浸漬して、スス中に含まれるフラーレン類をトルエンに溶解させた。抽出されたフラーレン類の重量は0.46gであり、炭素質原料からの収率は3.8%であった。

【0077】

【発明の効果】本発明のフラーレンの製造方法及びその製造装置は、炭素質原料が配置された処理室内が一旦高真空に排気され、次いでアーク放電に適した圧力条件とされるので、炭素質原料に内包されていた酸素、水分等のフラーレン製造に悪影響を与える物質がこの高真空処理により処理室外へ除去され、したがって、フラーレンの製造が効率的に行われる。

【0078】本発明のフラーレンの製造方法及びその製造装置は、処理室内に設置した炭素質原料供給装置に長尺状の柔軟な炭素質原料を保持させているので、処理室内に配置できる炭素質原料が大量であるにも関わらず、その装置全体の大きさもコンパクトとなり、比較的安価に装置を作製することができ、コスト的に有利である。

【0079】本発明のフラーレンの製造方法及びその製造装置は、大量の炭素質原料を処理室に配置でき、しかも大気圧に戻すことなく、長期間にわたってアーク放電処理を行うことができるので、効率的なフラーレンの製造を行うことができる。

【0080】本発明のフラーレンの製造方法及びその製造装置は、炭素質原料を電極として用いて対極との間でアーク放電させる際に、上方から自重により炭素質原料を供給し、下方に位置する対極の間で放電を行わせており、且つフラーレン製造工程において対極側を断続的又は連続的に回転させているので、対極上には集中して堆積物が堆積することができない。したがって、対極上に万遍なく堆積物を分散させて堆積させることができるので、成長した堆積物が原因となって起こる放電異常を抑えることができ、長時間安定して効率よくフラーレンを製造することができる。

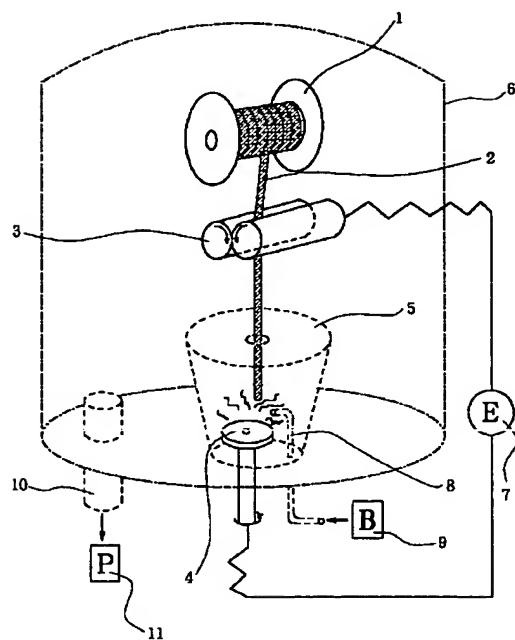
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のフラーレン製造装置の概略図である。

【符号の説明】

- 1 炭素質原料供給装置
- 2 炭素質原料
- 3 搬送装置
- 4 対極
- 5 スス受け
- 6 処理室
- 7 電源
- 8 不活性ガス導入口
- 9 不活性ガスボンベ
- 10 排気口
- 11 真空ポンプ

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 宮田 清蔵
東京都保谷市下保谷3丁目18番26号